



AUSLEGESCHRIFT 1 051 436

R 13537 IVc/22g

ANMELDETAG: 10. FEBRUAR 1954

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 26. FEBRUAR 1959

1

Die in den Dispersionen verwendeten Harze sind Mischpolymerisate aus einem niedrigen Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure und der freien Acryl-, Methacryl- und Itaconsäure, die in noch zu beschreibender Weise durch bestimmte mehrwertige Metalle vernetzt sind. Wenn die erfindungsgemäßen Dispersionen in dünner Schicht aufgetragen und anschließend getrocknet werden, entstehen kontinuierliche, fest zusammenhaltende Filme mit solchen Eigenschaften, wie sie gewöhnlich Filmen aus in der Wärme härtbaren Harzen eigen sind. Mit anderen Worten werden also durch die Erfindung Harzdispersionen vorgeschlagen, bei denen die Harze regelrecht vernetzt sind, sich aber trotz dieser Vernetzung während der Trocknung gut aneinanderschmiegen und zusammenhaltende und ununterbrochene Filme bilden. Mit solchen Dispersionen können dann die verschiedensten Stoffe überzogen werden.

Bekannt ist die Herstellung von Alkali- oder Ammoniumsalzen von carboxylgruppenhaltigen Mischpolymerisaten, die aber unvernetzt und wasserlöslich oder zum mindesten in Wasser quellbar sind. Demgegenüber sind das Ziel der vorliegenden Erfindung beständige synthetische Harzdispersionen für Oberflächenüberzüge, die ein nichtionisches Emulgiermittel und ein wasserunlösliches, vernetztes Mischpolymerisat aus (a) einem niedrigen Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure und (b) 0,25 bis 25 Molprozent Acryl-, Methacryl- oder Itaconsäure in wässrigem Medium enthalten und dadurch gekennzeichnet sind, daß das Mischpolymerisat mit einer basischen Metallverbindung aus der Gruppe der Oxyde, Hydroxyde und basischen Salze von mehrwertigen Metallen in einer Menge von 0,125 bis 12,5 Molprozent (auf das Gewicht des Mischpolymerisats bezogen) vernetzt ist. Nach einer besonderen Ausführungsform ist das Mischpolymerisat mit einem Oxyd oder Hydroxyd des Calciums oder einem Hydroxyd des Aluminiums vernetzt.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind hergestellt, indem man vorteilhaft die zu polymerisierenden Substanzen mit Hilfe eines nichtionischen Emulgier- und bzw. oder Dispergiermittels in Wasser emulgiert und — vorzugsweise unter dem Einfluß eines peroxydischen, freie Radikale bildenden Katalysators — polymerisiert; hierbei ist von jeder der beiden folgenden Arten polymerisierbarer Substanzen wenigstens eine vorhanden: (a) ein niedriges Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure und (b) Acryl-, Methacryl- oder Itaconsäure. Dann wird wenigstens ein Teil der freien Carboxylgruppen in dem Mischpolymerisat durch gewisse Oxyde, Hydroxyde oder Salze eines mehrwertigen Metalls neutralisiert.

Die entstehenden Produkte sind in jedem Fall

Beständige synthetische Harzdispersion
für Oberflächenüberzüge

Anmelder:

Rohm & Haas Company,
Philadelphia, Pa. (V. St. A.)Vertreter: Dr.-Ing. H. Ruschke, Berlin-Friedenau,
und Dipl.-Ing. K. Grentzenberg, München 27,
Pienzenauerstr. 2, Patentanwälte

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 12. Februar 1953

George Lincoln Brown, Moorestown, N. J.,
und Benjamin Beryll Kine, Levittown, Pa. (V. St. A.),
sind als Erfinder genannt worden

2

Dispersionen von vernetzten Harzen, weil Paare von Carboxylgruppen in den verschiedenen molekularen Ketten miteinander verbunden, d. h. durch Atome der mehrwertigen Metalle vernetzt sind. So lange Wasser vorhanden ist, tritt Ionisation ein; dabei haben die positiven Ionen des Vernetzungsmittels und die negativen Ionen des Harzes einen gewissen Grad von Beweglichkeit, so daß die Vernetzungsbedingungen nicht fixiert oder starr sind. Daraus ergibt sich, daß die Harzteilehen in einem Film der Dispersion sich beim Trocknen dicht zusammenschließen bzw. aneinanderschmiegen können. Wenn dann das Wasser durch Verdampfen oder beschleunigtes Trocknen entfernt wird, geht die Beweglichkeit der Ionen allmählich zurück, und wenn praktisch alles Wasser entfernt ist, werden die Ionen unbeweglich. Die Metalle und die langen Harzketten werden dann in einer starren, fixierten und vernetzten Konfiguration chemisch fest verbunden.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen mit den dissoziierten ionisch vernetzten Harzen unterscheiden sich prinzipiell von Dispersionen von Harzen, die durch eine Polyvinylverbindung, z. B. Divinylbenzol, vernetzt sind. Diese letztere Art der Dispersionen enthält Harze, die auch dann in starrer Form vernetzt sind, wenn sie in der wässrigen Phase dispergiert sind. Beim Trocknen scheiden sie demzufolge das Harz in Form einzelner Teilchen ab, die sich nicht wirksam aneinanderschließen können und demzufolge schwache bzw. diskontinuierliche Filme bilden.

Darüber hinaus ergeben die erfindungsgemäßen Dispersionen Filme, die im kalten Zustande nicht fließen und die im Gegensatz zu denen aus nicht-ionisch vernetzten Produkten erhaltenen Dispersionen der gleichen Ester und Säuren beim stapelweisen Lagern nicht aneinanderkleben. Auf diese Weise bieten die vorliegenden Produkte die Vorteile von Dispersionen sowohl thermoplastischer als auch wärmehärtbarer Harze, ohne die wesentlichen Nachteile jeder der beiden Arten aufzuweisen.

Für die Mischpolymerisate haben sich am meisten von den monomeren Estern der Acryl- und Methacrylsäure die Alkylester bewährt, in denen die Alkylgruppe 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält, z. B. Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Isoamyl-, tert.-Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, n-Octyl- und 2-Äthylhexylacrylat und -methacrylat und Isomere dieser. Von der freien Säure werden 0,25 bis 25, vorzugsweise 0,5 bis 12 %, auf molare Basis bezogen, angewendet.

Die üblichen nichtionischen Emulgier- oder Dispergiermittel kommen für die Harzdispersion in Frage.

Die so hergestellten Dispersionen enthalten 1 bis 60 Gewichtsprozent des harzartigen Mischpolymerisats, praktischer sind jedoch — und diese Art wird daher bevorzugt — Dispersionen, die etwa 30 bis 50 % an Harzfeststoffen enthalten.

Die in den Dispersionen vorliegenden Mischpolymerisate sind von ganz bestimmten Estern und Säuren hergestellt; ein Teil der obengenannten Acryl- oder Methacrylsäureester kann aber auch durch eine andere mischpolymerisierbare, monoäthylenisch ungesättigte Verbindung, z. B. besonders mit einer einzelnen Vinylidengruppe, ersetzt sein. In diesen Produkten soll bei der Menge der mischpolymerisierten Säure von 0,25 bis 25 Molprozent jedoch die Estermenge auf molarer Basis größer sein als die Menge der dritten mischpolymerisierten Verbindung. Solche Verbindungen sind: Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, Vinyltoluol, Vinylnaphthalin, höhere Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, z. B. Lauryl- und Octadecylacrylat und -methacrylat, und Arylester, z. B. Benzyl- und Phenyläthylacrylat und -methacrylat. Ganz offensichtlich beeinflussen diese zur Mischpolymerisation benutzten Substanzen von sich aus die Eigenschaften der Filme, die erhalten werden. So erhöht mischpolymerisiertes Styrol die Härte der Filme, während Octadecylacrylat die Weichheit und Biegsamkeit derselben fördert.

Im Mischpolymerisat sind die freien Carboxylgruppen durch Zusatz einer basischen Verbindung eines mehrwertigen Metalls unter Salzbildung neutralisiert. Zu diesem Zweck sind die Oxyde oder Hydroxyde des Bariums, Calciums, Magnesiums und Strontiums benutzt worden, von denen alle Dispersionen ergeben, die Filme von außergewöhnlichen Eigenschaften bilden. Hydroxyde des Aluminiums, Bleis und Zirkoniums können ebenfalls benutzt werden. Auch die basischen Salze von mehrwertigen Metallen und deren Salze mit schwachen Säuren (die in den wäßrigen Dispersionen basische Verbindungen sind) sind mit Erfolg benutzt worden, z. B. die normalen und basischen Acetate vom Barium, Calcium, Cadmium, Cerium, Strontium, Zirkonium, Blei (2- und 3wertig), Chrom (2- und 3wertig), Kupfer (2wertig), Zink, Magnesium, Eisen (2wertig), Mangan (2wertig), Quecksilber (2wertig) und Nickel (2wertig). Es können auch Tartrate, Citrate und Oxalate benutzt werden, z. B. Zinn-(II)-tartrat und Titanoxalat. Basisches Aluminiumacetat, basisches Blei-

formiat und basisches Zirkonylacetat sind besonders zur ionischen Vernetzung der Harze brauchbar. Erforderlich ist, daß eine genügende Anzahl von Carboxylgruppen in Salzgruppen der mehrwertigen Kationen übergeführt werden, so daß bei Entfernung des Wassers die Kationen Paare von Carboxylgruppen miteinander verbinden und auf diese Weise das Harz in den unlöslichen Zustand überführen. Es wurde gefunden, daß zu diesem Zweck die Säuregruppen der Mischpolymerisate in solchem Ausmaß in Salzgruppen übergeführt werden müssen, daß wenigstens, auf moleare Basis bezogen, 0,25 und vorzugsweise 0,5 oder mehr Prozent aller mischpolymerisierten Einheiten in dem endgültigen Mischpolymerisat Salzgruppen sind. So müssen in einem Mischpolymerisat, das nur 0,25 bis 0,5 Molprozent mischpolymerisierter Säure enthält, praktisch alle Carboxylgruppen neutralisiert werden, wohingegen bei einem Mischpolymerisat, das einen größeren Anteil, z. B. bis zu 25 Molprozent, mischpolymerisierter Säure enthält, es nicht notwendig (wenn allerdings auch zweckmäßig) ist, daß alle Carboxylgruppen in Salzgruppen übergeführt werden. Stets müssen aber unbedingt so viel Carboxylgruppen in Salzgruppen übergeführt werden, daß die obengenannte Mindestmenge erreicht wird.

Bei der Neutralisation der Carboxylgruppen der Mischpolymerisate, d. h. also deren Überführung in Salzgruppen, werden von den basischen Verbindungen der 3wertigen Metalle nur zwei Valenzen abgesättigt, so daß diese Verbindungen im vorliegenden Falle wie Verbindungen 2wertiger Metalle reagieren. Erforderlich ist deshalb, daß das Mischpolymerisat mit wenigstens 0,125 Mol — und vorzugsweise 0,25 bis 12,5 Mol — der basischen Metallverbindung je 100 Mol mischpolymerisierten Esters und Säure umgesetzt bzw. durch diese neutralisiert ist, d. h. mit anderen Worten: Die Anzahl Mole der basischen Metallverbindung, die mit dem Mischpolymerisat umgesetzt werden, machen 0,125 bis 12,5 % der Gesamtzahl der Mole von Ester und Säure, die mischpolymerisiert werden, aus. Jeder unlösliche Überschuß an Metall-oxyd, -hydroxyd oder basischem Salz gegenüber der Menge, die mit dem Mischpolymerisat reagiert, kann aus der Mischpolymerisatdispersion leicht durch Filtrieren oder Dekantieren abgetrennt werden.

Die stark löslichen basischen Salze weisen den Oxyden und Hydroxyden verhältnismäßig geringer Löslichkeit gegenüber folgende Vorteile auf: Sie bewirken eine schnelle Vernetzung. Sie sind leicht geregelten Mengen gleichmäßig in der ganzen Harzdispersion zu verteilen. Sie sind leichter zu handhaben, weil sie in wässrigen Lösungen gelöst werden können, ohne daß sie zuvor zu Staub vermahlen werden, wie das bei den verhältnismäßig unlöslichen Verbindungen (Oxyden und Hydroxyden) erforderlich ist. Sie sind damit auch weniger gesundheitsschädlich. Die stark löslichen basischen Salze erzeugen Filme, die besser durchsichtig sind und bessere optische Eigenschaften aufweisen. Sie setzen sich beim Stehen der Dispersionen nicht ab. Die Oxyde und Hydroxyde neigen beim Stehen dazu und bilden oft trübe, nur durchscheinende statt klare und durchsichtige Filme. Außerdem sind die basischen Salze im allgemeinen drei- bis fünfmal so wirksam bei der Vernetzung wie die Salze schwacher Säuren. Aus diesen Gründen stellen die basischen Salze die bevorzugten Gruppen von Vernetzungsverbindungen dar.

Bei der Verwendung als Oberflächenüberzug können die Dispersionen der vorliegenden Erfindung

leicht in der bekannten Weise durch Aufstreichen, Aufsprühen und Tauchen aufgebracht werden. Die Filme werden dann getrocknet, indem man die flüchtigen Substanzen verdampfen läßt oder indem man sie erhitzt. Obwohl das Erhitzen nicht nötig ist, beschleunigt es doch die Vernetzung und erhöht im allgemeinen die Adhäsion der Filme. Man kann Temperaturen bis zum Siedepunkt der wässrigen Phase der Dispersionen anwenden. Da die Vernetzung während des Trocknens erfolgt, besteht kein Grund zu einer weiteren Wärmebehandlung der getrockneten Filme.

Die folgenden Beispiele, in denen alle Teile Gewichtsteile bedeuten, dienen zur Erläuterung der Herstellung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Produkte.

Angewendete wässrige Mischpolymerisatdispersionen

A. Eine wässrige Dispersion eines Emulsionspolymerisats aus 71,25 Teilen Äthylacrylat und 3,75 Teilen Acrylsäure in 217 Teilen Wasser mit 6,43 Teilen einer 70%igen wässrigen Lösung eines tert.-Octylphenoxypolyäthoxyäthanol, das im Mittel 35 Oxyäthyleneinheiten im Molekül enthält, wobei man sich bei der Polymerisation eines Redoxsystems bediente.

B. Eine wässrige Dispersion eines Emulsionspolymerisats aus 71,25 Teilen Äthylmethacrylat und 3,75 Teilen Acrylsäure.

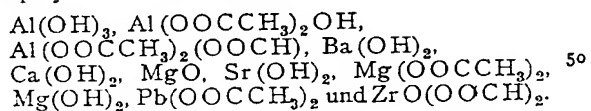
C. Eine wässrige Dispersion eines Emulsionspolymerisats aus 47,5 Teilen Äthylacrylat und 2,5 Teilen Itaconsäure.

D. Eine wässrige Dispersion eines Emulsionspolymerisats aus 71,25 Teilen Butylacrylat und 3,75 Teilen Acrylsäure.

E. Eine wässrige Dispersion eines Emulsionspolymerisats aus 71,25 Teilen eines Gemisches von 6 Mol Äthylacrylat und 4 Mol Methylmethacrylat und 3,75 Teilen Acrylsäure.

Herstellung von ionisch vernetzten Mischpolymerisaten

Alle in der oben beschriebenen Weise hergestellten Dispersionen wurden in mehrere Anteile aufgeteilt. Die einzelnen Anteile wurden bei Raumtemperatur mit den folgenden basischen Verbindungen in Mengen behandelt, die der doppelten Molzahl der anwesenden mischpolymerisierten Säure äquivalent waren:



Nach 2 Stunden wurden die Dispersionen filtriert, von jedem Teil wurden Proben auf Glas ausgegossen, worauf die Filme trocknen konnten. In allen Fällen waren die getrockneten Filme nicht klebrig und flossen im kalten Zustande nicht. Ferner waren alle Filme in Toluol unlöslich, obwohl sie das Lösungsmittel aufsaugten und etwas quollen.

Im Vergleich dazu bildeten Teile der Dispersionen, die nicht mit den mehrwertigen Metalle enthaltenden

Vernetzungsmitteln behandelt worden waren (sogenannte Kontrollen), Filme, die aneinanderklebten, wenn man sie stapelte, im kalten Zustande flossen und in Toluol völlig löslich waren.

- 5 Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind besonders wertvoll zur Herstellung von biegsamen Überzügen, die als solche klar sind, aber getrübt und bzw. oder durch Farbstoffe oder Pigmente gefärbt werden können. Die Dispersionen sind zum Überziehen starrer Stoffe, z. B. von Holz und Metallen, benutzt worden. 10 Ferner sind verschiedene Arten von Papier, z. B. Einwickelpapiere und Tapeten, mit diesen Dispersionen überzogen und auf diese Weise geschützt und verziert worden. Mit den erfindungsgemäßen Produkten überzogene Papiere sind außerordentlich widerstandsfähig 15 gegenüber Ölen, Fetten und Schmierfetten. Sie nehmen aus Lebensmitteln keine Öle und Fette auf und eignen sich demzufolge besonders als Ersatz für die bisher bevorzugten glasigen Papiere (Pergamin). 20 Ein weiterer Vorzug der in dieser Weise überzogenen Papiere ist der, daß sie gewellt oder gefaltet werden können, ohne daß sie ihre Öl- oder Fettfestigkeit in den gefalteten Stellen verlieren. Durch Imprägnieren mit diesen Dispersionen werden die überzogenen Erzeugnisse insofern bedeutend verbessert, als sie sich 25 angenehmer anfassen und als Ganzes vorteilhafter wirken. Aus den Dispersionen hergestellte Überzüge auf Leder sahen ausgezeichnet aus und waren bei tiefen Temperaturen sehr gut biegsam.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Beständige synthetische Harzdispersion für Oberflächenüberzüge, die ein nichtionisches Emulgiermittel und ein wasserunlösliches, vernetztes Mischpolymerisat aus (a) einem niedrigeren Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure und (b) 0,25 bis 25 Molprozent Acryl-, Methacryl- oder Itaconsäure in wässrigem Medium enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat mit einer basischen Metallverbindung aus der Gruppe der Oxyde, Hydroxyde und basischen Salze von mehrwertigen Metallen in einer Menge von 0,125 bis 12,5 Molprozent (auf das Gewicht des Mischpolymerisats bezogen) vernetzt ist. 40
2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat mit einem Oxyd oder Hydroxyd des Calciums oder einem Hydroxyd des Aluminiums vernetzt ist. 50

In Betracht gezogene Druckschriften:

- Krczil, Mehrstoffpolymerisation, 1941, Bd. II, S. 257 (Abs. 3) und 258; 55 Schildknecht, Vinyl and Related Polymers, 1952, S. 301, Abs. 4; deutsche Patentschrift Nr. 749 016; deutsche Patentanmeldung R 2062 IV c/39 c (bekanntgemacht am 27. 3. 1952); 60 französische Patentschrift Nr. 970 321 bzw. deren Referat im Chem. Zentralblatt, 1952, S. 2930.